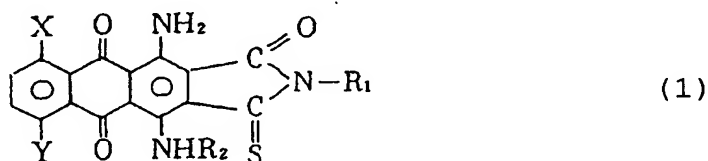


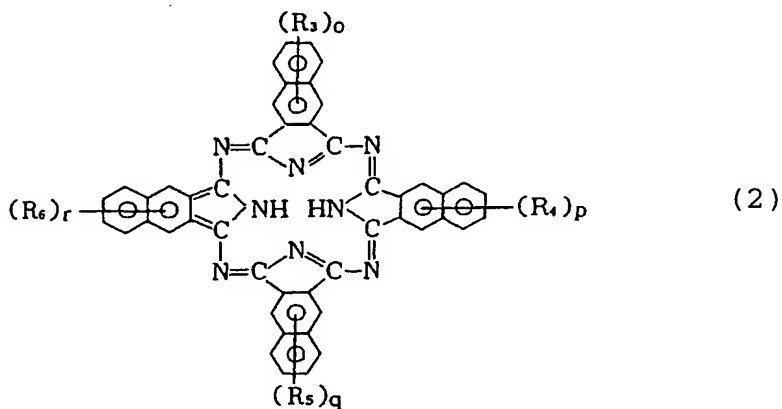
2-2) JP-B-6-38124

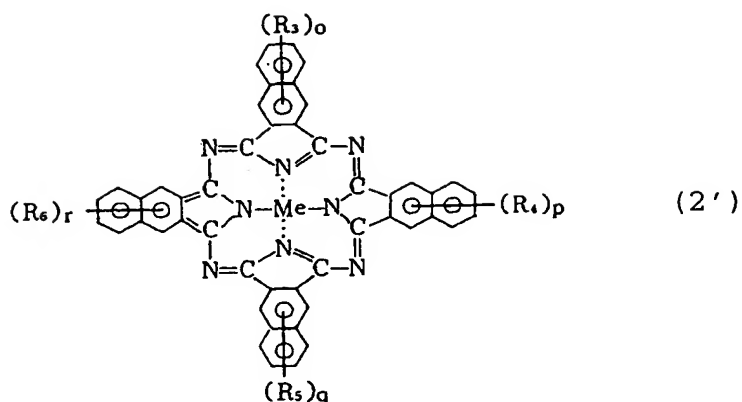
[Claim 1]

A near infrared absorption film or absorption plate, characterized by containing at least one of an anthraquinone compound of the following formula (1) and a naphthalocyanine compound of the following formula (2) or (2'):



wherein both X and Y are hydrogen atoms, or either one of X and Y is a nitro group or an amino group and another one is a hydrogen atom; R₁ is a straight chain or branched C₁₋₁₆ alkyl group which may interpose from 1 to 5 oxygen atoms, a cycloalkyl group, an alkenyl group, an aralkyl group, an aryloxyalkyl group, a C₁₋₁₂ alkyl group, or an aryl group which may have an alkoxy group; and R₂ is a C₁₋₄ alkyl group;





wherein R_3 , R_4 , R_5 and R_6 are atoms or groups which may be the same or different from one another, and each of them is a hydrogen atom, a chlorine atom, a sulfonic acid group, a sulfonamide group which may be substituted, or an aminomethyl group which may be substituted; o , p , q and r are numbers which may be the same or different from one another, and each of them is an integer of from 1 to 6; and Me is a metal atom.

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 特 許 公 報 (B 2) (11) 特許出願公告番号

特公平6-38124

(24) (44) 公告日 平成6年 (1994) 5月18日

(51) Int. Cl. ⁶	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
G 0 2 B 5/22		7348-2K		
C 0 9 B 5/24		7306-4H		
	47/08	7306-4H		
	47/30	7306-4H		

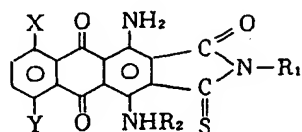
発明の数1 (全 15 頁)

(21) 出願番号	特願昭58-151698	(71) 出願人	999999999 日本化薬株式会社 東京都千代田区富士見1丁目11番2号
(22) 出願日	昭和58年 (1983) 8月22日	(72) 発明者	松永 代作 埼玉県川口市本町2-5-15
(65) 公開番号	特開昭60-43605	(72) 発明者	大磯 昭二 埼玉県与野市上落合1090
(43) 公開日	昭和60年 (1985) 3月8日	(72) 発明者	中村 昭 東京都葛飾区柴又6-20-27
		(72) 発明者	進藤 成人 埼玉県与野市上落合1039
		(74) 代理人	弁理士 竹田 和彦
		審査官	寺山 啓進

(54) 【発明の名称】 近赤外線吸収フィルター

【特許請求の範囲】

1

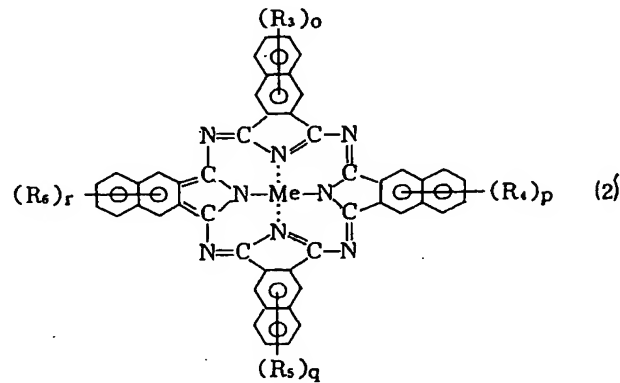
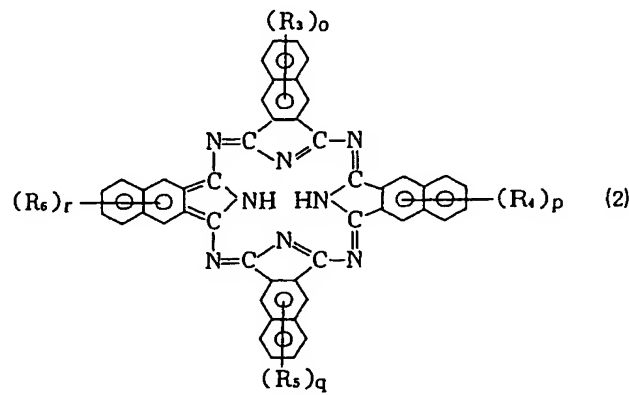


【請求項1】 式(1)

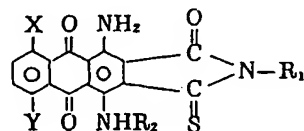
(1)

〔式(1)においてX, Yは共に水素原子を表わすか、X及びYのうちいずれか一方はニトロ基又はアミノ基を表わし他方は水素原子を表わす。又R₁は1~5個の酸素原子によって中断されていてもよい直鎖又は枝分れたC₁~₁₀のアルキル基；シクロアルキル基；アルケニル基；アラルキル基；アリールオキシアルキル基；C

10 1~12のアルキル基又はアルコキシ基を有していてもよいアリール基を、R₂は水素原子又はC₁~₄のアルキル基を表わす。〕
で表わされるアントラキノン化合物又は式(2)、若しくは(2)′



〔式(2), (2)′において R_3 , R_4 , R_5 及び R_6 は同一又は相異なる原子又は基であつて水素原子、塩素原子、スルホン酸基、置換されていてもよいスルホンアミド基又は置換されていてもよいアミノメチル基を、 o , p , q , r は同一又は相異なる数で1～6の整数を Me は金属原子をそれぞれ表わす。〕



(1)

〔式(1)において X , Y は共に水素原子を表わすか X 及び Y のうちいずれか一方はニトロ基又はアミノ基を表わし、他方は水素原子を表わす。又 R_1 は1～5個の酸素原子によって中断されていてもよい直鎖又は枝分れたC

で表わされるナフトロシアニン化合物のうちの少なくとも一種を含有することを特徴とする近赤外線吸収フィルム又は吸収板。

【発明の詳細な説明】

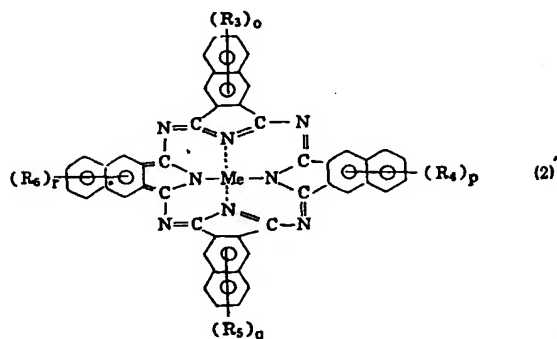
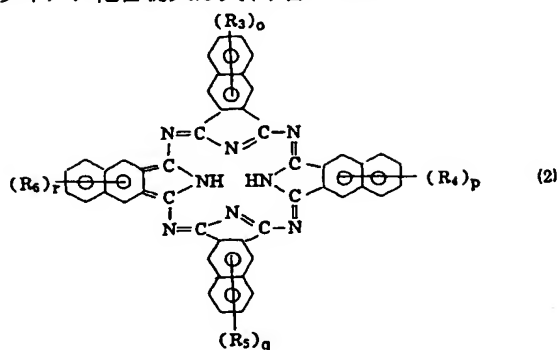
本発明は近赤外線吸収フィルム又は吸収板に関する。更に詳しくは式(1)

1～16のアルキル基；シクロアルキル基；アルケニル基；アラルキル基；アリールオキシアルキル基；C1～12のアルキル基又はアルコキシ基を有していてもよいアリール基を、 R_2 は水素原子又はC1～4のアルキ

ル基を表わす。]

で表わされるアントラキノン化合物又は式(2)若しくは

(2)'



〔式(2)、(2)′において R_3 、 R_4 、 R_5 及び R_6 は同一又は相異なる原子又は基であって、水素原子、塩素原子、スルホン酸基、置換されていてもよいスルホンアミド基又は置換されていてもよいアミノメチル基を、 o 、 p 、 q 、 r は同一又は相異なる数で1～6の整数を、 Me は金属原子をそれぞれ表わす。〕

で表わされるナフタロシアニン化合物のうちの少なくとも一種を含有することを特徴とする近赤外線吸収フィルム又は吸収板に関する。

近年、情報量の増大にともない、情報処理分野の技術は目ざましい発展を続けている。ここで用いられる情報の読取方式においても、様々な改良・発展が見られ、中でも光学読取装置はコンピューターやファクシミリなどの入力装置としてその重要性を増している。

例えば量販店で多用されているPOSシステムでも特定波長の近赤外線を読取光とするバーコーダー読取装置がこのシステムで重要な役割を果たしている。又、工場等におけるロボットの導入も目ざましいものがあるが、ロ

ボットの駆動にも一部近赤外線の応用がはかられている。これらの例ではいずれも半導体受光素子と特定波長をカットする為のフィルターからなる光検出装置が用いられているが、誤動作を防ぎ高い信頼性をえるためには使用するフィルターが検出光以外の光を十分カットし狭い波長幅の光のみを検出するような装置である必要がある。この場合可視光カットフィルターとしては黒系の色素が用いられ十分その目的を果たしているが近赤外光を能率良くカットする近赤外線カットフィルターには良いものがなかった。

本発明者らは700～900nmの近赤外線に対して安定した吸収特性を示し、光検出装置としての感度と信頼性を大幅に向上させる近赤外線カットフィルターを開発すべく鋭意検討の結果式(1)又は(2)若しくは(2)′で表わされるアントラキノン化合物又はナフタロシアニン化合物が近赤外線に対して安定した吸収特性を示し、フィルター用樹脂との相溶性がたかく、近赤外線カットフィルターとして光検出装置に利用した場合すぐれた感度と高

40

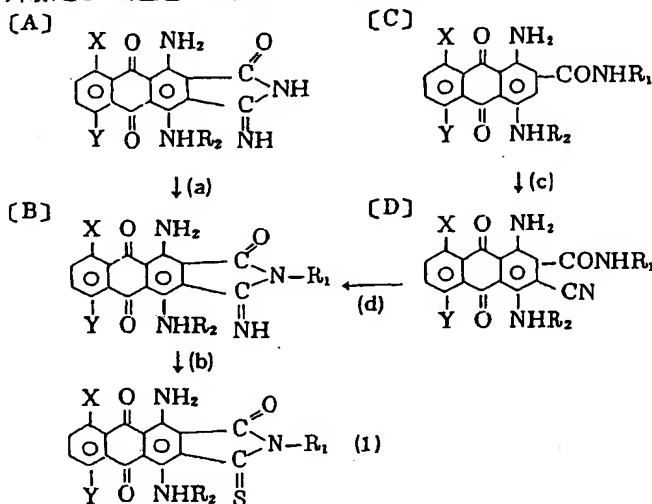
50

7

い信頼性を与えることを見出し本発明に至ったものである。式(1)又は(2)若しくは(2)'で示される化合物(色素)は単独又は2種以上混合して使用され、通常透明なプラスチックフィルム又は板の表面乃至内部に付与せしめ近赤外線カットフィルターとして光検出装置に応用される。プラスチックフィルム又は板に前記の色素を付与する方法としては次のような方法が用いられる。

- (i)熱可塑性樹脂に前記の色素を混合し加熱熔融してフィルム状又は板状に成型する。
 (ii)透明な樹脂製のフィルム又は板の上に前記の色素をバインダーと共に溶解した溶液を塗付してバインダーの溶剤を蒸発せしめフィルム又は板上で色素を含有する薄膜を形成せしめる。
 (iii)前記の色素を分散剤等と共に微粒化してえた分散化粒子を水に分散せしめこれに樹脂製フィルム又は板を高温で浸漬し色素をフィルム又は板の内部に染着移行させる。

近赤外線吸収フィルム又は吸収板を製造するのに適した樹脂としては赤外線をよく透過し強度にすぐれたものが



[式 [A], [B], [C], [D] 及び(1)において X, Y, R₁ 及び R₂ は前記と同じ意味を表わす。] 即ち [A] を例えば特開昭51-41735号の方法のようにメチルセロソルブ中酸結合剤として炭酸カリウムを使用し50-100℃でアルキル化する(a)の方法で [B] を得る。又別法として [C] を例えば特開昭48-624号の方法のようにホルムアミド中シアン化ナトリウムのようなシアン化物の存在下50-100℃で反応させる(c)の方法で [D] を得、[D] を経て溶媒中

8

よくポリエチレンテレフタレート、ポリメタクリレート、ポリアクリレート、ポリカーボネート、ポリスチレン、ポリアミド、エポキシ、酢酸セルロース等の合成又は半合成樹脂が適している。又前記(ii)の方法におけるバインダーとしてはポリ酢酸ビニル、ポリアクリル酸エステル、ポリメタクリル酸エステル、ポリスチレン、ポリエステル、ポリ塩化ビニル、ニトロセルロース等の樹脂又は樹脂エマルジョン若しくはゼラチン、ポリビニルアルコール、メチルセルロース、カルボキシメチルセルロース、アラビアゴム、カゼイン、ポリビニルピロリド

10

等の水溶性樹脂が使われる。近赤外線吸収フィルム又は吸収板を調製するにあたって用いられるべき前記(1)又は(2)若しくは(2)'で示される色素の量は吸収フィルム又は吸収板に対して重量比で0.0001-5%であり、より好ましくは0.01-1%である。又吸収フィルム又は吸収板の厚さは通常0.1μ-5mmでありより好ましくは0.5μ-1mmである。

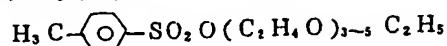
式(1)のアントラキノン化合物(色素)は次のように合成される。

加熱開環する(d)の方法で [B] を得る。次に [B] を例えば特公昭47-4635号の方法のようにジクロロベンゼン中に溶解し、80-90℃で硫化水素ガスを通じる(b)の方法で式(1)の化合物(色素)を得る。

[A] から [B] を得るために使用されるアルキル化剤としては、例えば沃化メチル、沃化エチル、臭化ブチル、臭化ヘキシル、臭化ベンジル、臭化アリルのようなハロゲン化合物、n-オクチルトシレート、ドデシルトシレート、ヘキシルオキシエチルトシレート、オクチル

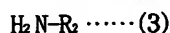
50

オキシエチルトシレート、ブトキシエチルトシレート、エトキシエチルトシレート、エトキシエトキシエトキシエチルトシレート、ノニルオキシプロピルトシレート、オクチルオキシプロピルトシレート、ヘキシルオキシプロピルトシレート、フェノキシエチルトシレート、シク



のようなスルホン酸エステル類、ジメチル硫酸、ジエチル硫酸、トリエチル磷酸、トリブチル磷酸のような硫酸エステル、磷酸エステル類が挙げられる。

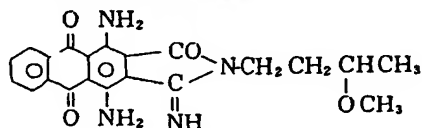
又〔C〕を製造する為の原料となる式



(式中、 R_2 は式(1)におけると同じ意味を表わす)で表わされるアミンとしては例えばノニルオキシプロピルアミン、オクチルオキシプロピルアミン、ヘキシルオキシプロピルアミン、ドデシルオキシプロピルアミン、エトキシプロピルアミン、オクチルアミン、ヘキシルアミン、ブチルアミン、プロピルアミン、エチルアミン、メチルアミン、アリルアミン、ベンジルアミン、シクロヘキシルアミン、アニリン、トルイジン、エチルアニリン、キシリジン、メシジン、ヘキシルアニリン、アニシジン、フェネチジン、2,5-ジメトキシアニリン、クレシジン、ブトキシアニリン、ヘキシルオキシアニリン、ブチルアニリン、ドデシルアニリン、オクチルオキシアニリンのようなアミン類が挙げられる。

又、式(2)のナフタロシアン化合物(色素)は例えば次のようにして合成することができる。即ちInorganica chimica Acta, 44巻(1980年)209-210頁に従い、ナフタレン-2,3-ジカルボン酸誘導体と尿素及び後記の金属塩を250-310℃で反応せしめ、次いで不純物を溶媒で抽出し、精製品を得る。更に得られたナフタロシアン化合物を、スルホン化又はクロルスルホン化後スルホンアミドに誘導するか、クロルメチル化後アミノメチルに誘導して、式(2)のナフタロシアン化合物(色素)を得る。

原料のナフタレン-2,3-ジカルボン酸誘導体として



で表わされる化合物15.9部を得た。次にこの化合物15.9部をO-ジクロルベンゼン200部に溶解し、80-90℃にて、硫化水素ガスを吹き込みながら反応させ、色素1 13.6部(粗生物)をえた。キシレンで再結晶する

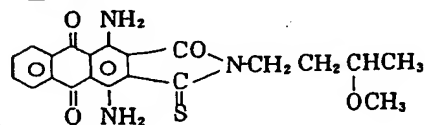
ロヘキシルオキシエチルトシレート、フェニルエチルトシレート、シクロヘキシルトシレート、メチルシクロヘキシルトシレート、アリルオキシエチルトシレート、2-ブテニルトシレート、桂皮トシレート又は

は、ナフタレン-2,3-ジカルボン酸、5,8-ジクロロナフタレン-2,3-ジカルボン酸、5,6,7,8-テトラクロロナフタレン-2,3-ジカルボン酸があげられる。又、金属塩としては、亜鉛塩、マグネシウム塩、銅塩、ニッケル塩、コバルト塩、スズ塩等が使われる。

次に実施例をあげて本発明を具体的に説明する。

実施例1.

色素1.



色素1 0.03部をポリスチレン100部と充分に混合する。200℃に加熱融解し、型に入れ成型して厚さ1mmの板を作る。淡緑色に着色したポリスチレン板が得られた。

得られた近赤外線吸収板の光吸収特性を第1図に示す。波長600~860nmの近赤外線を有効に吸収していることが判る。

ここで用いた色素1は次のように合成した。

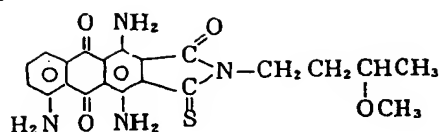
エチレングリコールモノメチルエーテル65部中に、無水炭酸カリウム21.4部、1,4-ジアミノ-2,3-ジシアノアントラキノン14.4部を仕込み70-80℃で6時間反応させる。次いで、γ-メトキシブチルトシレート27.5部を仕込み90-95℃で4時間反応させる。冷却後メタノール50部を加え結晶を濾過し水洗、乾燥して次式(I)

(I)

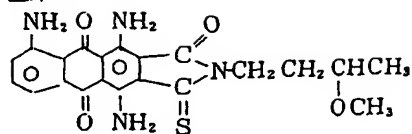
とmp192~4℃、アセトン中の λ_{max} 753nmを示す精製品がえられる。

実施例2.

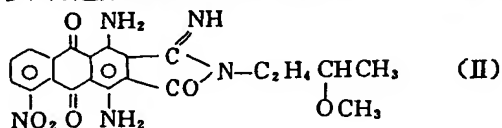
色素2



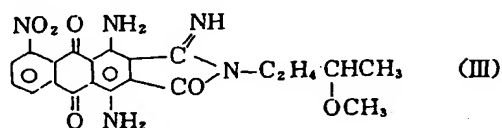
色素3



色素2と3の混合物0.1部をポリメチルメタクリレート100部と充分に混合する。これを220℃に加熱して融解せしめ、型に入れ成型して厚さ0.5mmの淡緑色に着色した吸収板を得た。得られた近赤外線吸収板の光吸収



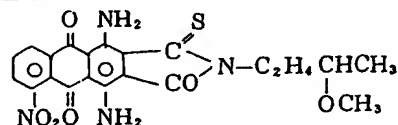
(II)



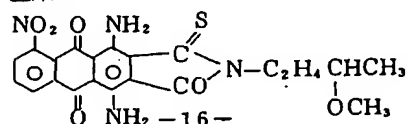
(III)

で表わされる化合物の混合物16.4部を得た。次にこの混合物16.4部をO-ジクロロベンゼン200部に溶解し、80-90℃にて硫化水素ガスを吹き込みながら、薄層クロマトグラフで式(II)及び(III)の化合物と、中間生成物である色素5及び色素6

色素5



色素6



が認められなくなるまで反応させる。

冷却後メタノール300部を加え、結晶を濾過しメタノ

特性を第2図に示す。波長600~860nmの近赤外線を有効に吸収していることが判る。

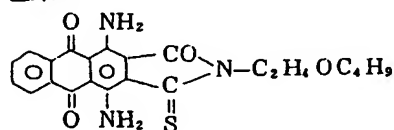
ここで用いた色素2及び色素3の混合物は次のように合成した。

エチレングリコールモノメチルエーテル65部中に無水炭酸カリウム21.4部、1,4-ジアミノ-5-ニトロ-2,3-ジシアノアントラキノン16.6部を仕込み70-80℃で6時間反応させる。次いで、γ-メトキシブチレート27.5部を仕込み90-95℃で4時間反応させる。冷却後メタノール50部を加え結晶を濾過し水洗、乾燥して式(II)及び(III)

ール、次いで湯で洗浄し乾燥して粗製色素14.3部を得た。粗製色素をキシレンで再結晶して色素2及び色素3の混合物を得た。(アセトン中でのλmax765nm)

実施例3.

色素4



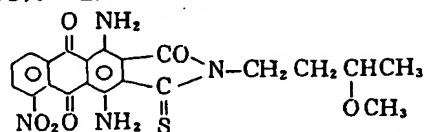
40

色素4 5部をジナフチルメタンジスルホン酸5部、水40部と共にサンドミルで充分に湿式粉碎し、微細に分散した状態とした後スプレードライヤーで乾燥し、水に微分散可能な粉末を得た。この粉末5部に、酢酸及び酢酸ソーダにてpH4.5に調整した水3000部を加えて、色素4の水分散液を調製し、この分散液にポリエステルフィルム(「ルミラー」厚さ38μ、東レ製)50部を浸漬し、高温高压染色機にて130℃、30分間染色した。透明で帯黄緑色に着色したフィルムを得た。得られた近赤外線吸収フィルムの近赤外線吸収特性がすぐれて

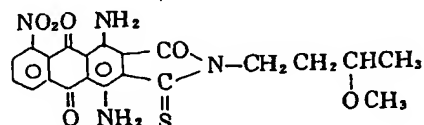
50

13

おり、又得られた近赤外線吸収フィルムを太陽光下に10分間置くと、フィルムの温度は25℃から35℃に上昇した。これに対して未染色フィルムは25℃から31℃に上昇するに留まった。本発明の近赤外線吸収フィル



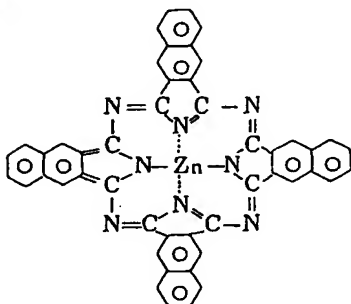
色素6



色素5及び6の混合物を実施例3と同様に処理して分散性粉末を得た。この粉末4部に水3000部及びテトロシンK（山川薬品製）6部を加えて水分散液を調製し、この染浴にポリアミドフィルム（「東レナイロン」東レ製）50部を浸漬し、100℃、30分間染色した。透明で帯青緑色に着色したフィルムを得た。得られた近赤外線吸収フィルムの近赤外線吸収特性がすぐれていた。又、実施例3と同様な方法でポリカーボネートフィルム、実施例4と同様な方法で酢酸セルロースフィルムを処理することにより、実施例3、4と同様な効果を有する近赤外線吸収フィルムを得ることができる。

実施例5.

色素7



色素7 0.01部とポリカーボネート100部と充分に混合する。これを300℃に加熱融解し、型に入れ成型して厚さ1mmの淡緑色に着色した吸収板をえた。えられた近赤外線吸収板の光吸収特性を第3図に示す。近赤外線吸収特性がすぐれていることが判る。色素7は次のようにして合成する。

14

ムの熱線吸収効果が明らかである。

実施例4.

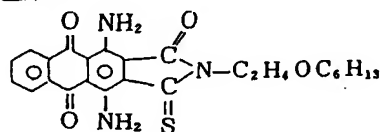
色素5

ナフタレン2,3-ジカルボン酸無水物8部、尿素12部、酢酸亜鉛4部を攪拌しながら加熱反応させる。120~160℃で激しく発泡しつつ反応する。更に徐々に昇温し、300℃迄1時間で上げ300~310℃に30分間保ち、放冷する。熱水を入れ固型物をほぐし、濾過する。更に5%炭酸ナトリウム溶液で洗浄後水洗乾燥して粗製品を得る。ついで粗製色素をピリジンで熱抽出し、抽出液に茶色の着色が無くなるまで繰り返す。残渣を水洗、熱水洗浄して色素7を4.6部得た。融点300℃以上、この色素のジメチルホルムアミド溶解色は淡緑青色である。

 λ_{\max} 759nm(DMF)

30 実施例6.

色素8 1部、ポリメチルメタクリレート10部を、色素8



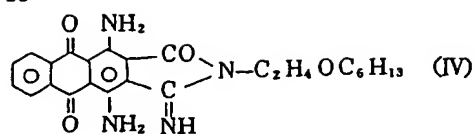
アセトン15部、トルエン15部、ジメチルホルムアミド15部からなる混合液に溶解しキャスト法により厚さ0.02mmの淡緑色に着色した近赤外線吸収フィルムを得た。ここで用いた色素8は次のように合成した。

エチレングリコールモノメチルエーテル65部中に、無水炭酸カリウム21.4後、1,4-ジアミノ-2,3-ジシアノアントラキノン14.4部を仕込み70~80℃で9時間反応させる。

次いでn-ヘキシルオキシエチルトシレート32部を仕込み90~95℃で4時間反応させる。冷却後メタノール50部を加え結晶を濾過し水洗乾燥して式(IV)

15

16



で表わされる化合物 17 部を得た。

次に式(IV)の化合物 17 部を 0-ジクロロベンゼン 230 部に溶解し、80~90℃にて、硫化水素ガスを吹き込みながら、薄層クロマトグラフで原料の式(IV)の化合物が認められなくなる迄反応させる。

冷却後メタノール 300 部を加え、結晶を濾過し、メタノール次いで湯で洗浄し乾燥して粗製色素 14 部を得た。

粗製色素をキシレンに溶解し、不溶解物を濾別した後シ

(表 - 1)

リカゲルカラムクロマトグラフィーにかけキシレンで展開して精製分取し、溶媒を濃縮後析出した結晶を濾別乾燥して青色の色素 8 を得た。

10 融点 126~127℃

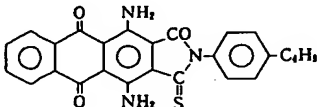
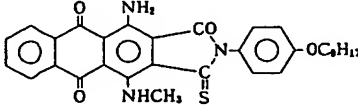
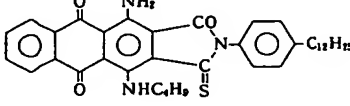
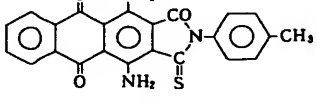
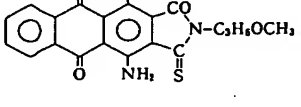
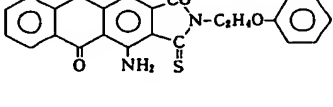
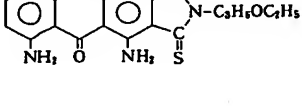
この色素のアセトン溶解色は青緑色である。

λ_{\max} 743nm (アセトン)

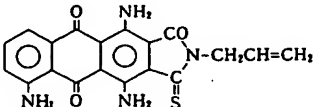
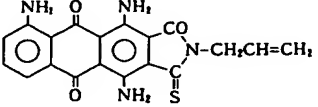
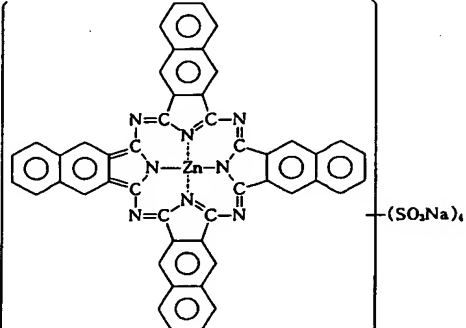
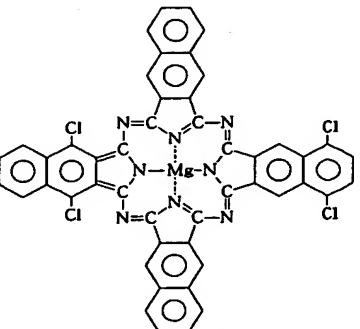
次の表の構造式で示される化合物(色素)について実施例 1~6 と同様な方法で近赤外線吸収フィルム及び吸収板を作ることができる。

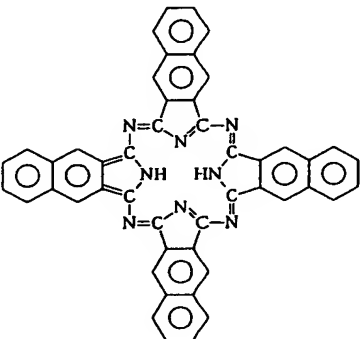
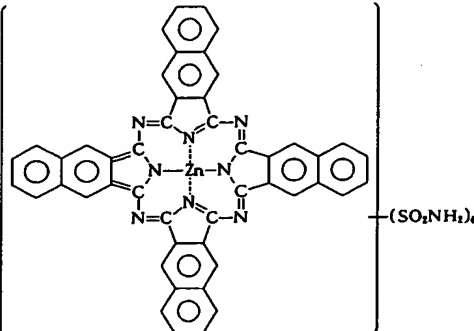
色素No	構 造 式	アセトン又はDMFに対する溶解色
9		青緑色 (アセトン)
10		" (")
11		" (")
12		" (")
13		" (")

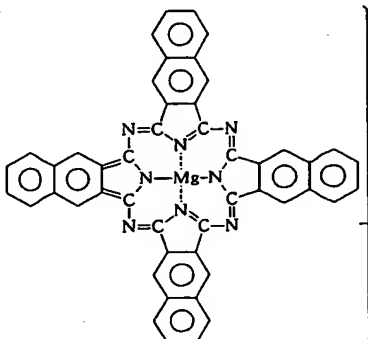
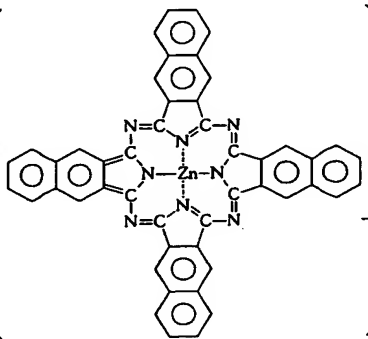
色素No.	構 造 式	アセトン又はDMFに対する溶解色
14		// (//)
15		// (//)
16		// (//)
17		// (//)
18		// (//)
19		// (//)
20	<p>(n=3, 4, 5の混合物)</p>	// (//)

色素No.	構造式	アセトン又はDMFに対する溶解色
21		(//)
22		(//)
23		(//)
24		(//)
25		(//)
26		(//)
27		(//)

色素No	構 造 式	アセトン又はDMFに対する溶解色
28		(〃)
29		(〃)
30		(〃)
31		(〃)
32		(〃)
33		(〃)
34		(〃)

色素No	構 造 式	アセトン又はDMFに対する溶解色
35		" (")
36		" (")
37		青緑色 (DMF)
38		" (")

色素No.	構 造 式	アセトン又はDMFに対する溶解色
39		# (#)
40		# (#)

色素No	構 造 式	アセトン又はDMFに対する溶解色
41		" (")
42		" (")

参考例1.

- カヤクレジンEP-6001 (日本化薬製アクリル酸エステルエマルジョン) 20部
- 色 素 1 10部
- レデュサー 70部

※レデュサーの組成

H₂O 22部
 エマルゲン911 (花王石けん製) 5部
 ミネラルターベン 73部
 上記組成物を、コロイドミルに通した後、サンドグライ
 ンダー処理を4時間行い繊維加工用コート液を得た。該
 コート液を綿布上に、乾燥後の塗布量が繊維と同量とな
 るようにスチージングし、150℃×5分の熱処理をす

ることにより、色素を含む樹脂で表面処理された加工綿
 布をえた。この加工綿布を太陽光下に10分間置くと、
 加工綿布の温度は25℃から36℃に上昇した。これに
 対し未加工綿布は25℃から32℃の上昇に留まった。
 本願発明の色素1が近赤外線をよく吸収することが認め
 られる。

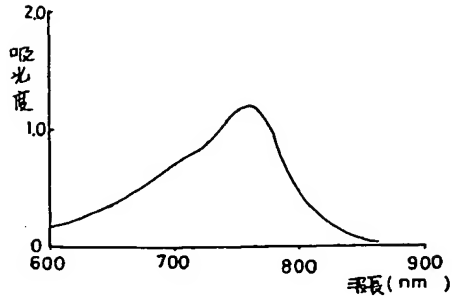
【図面の簡単な説明】

50 第1図は実施例1で得られた近赤外線吸収板の光吸収特

性図である。

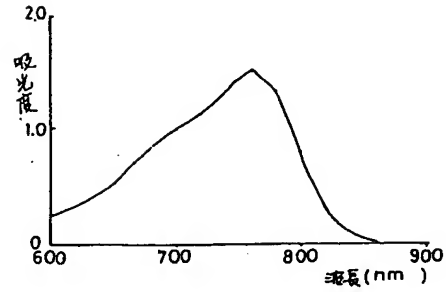
第2図は実施例2で得られた近赤外線吸収板の光吸収特性図である。

【第1図】



第3図は実施例5で得られた近赤外線吸収板の光吸収特性図である。

【第2図】



【第3図】

